

(19)



JAPANESE PATENT OFFICE

## PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

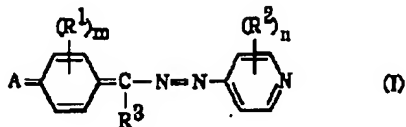
(11) Publication number: **2003029436 A**(43) Date of publication of application: **29.01.03**

(51) Int. Cl.

**G03G 5/06**(21) Application number: **2001218840**(22) Date of filing: **17.07.01**(71) Applicant: **FUJI DENKI GAZO DEVICE KK**(72) Inventor: **SEKINE NOBUYUKI  
KURODA MASAMI****(54) ELECTROPHOTOGRAPHIC PHOTORECEPTOR****(57) Abstract**

**PROBLEM TO BE SOLVED:** To provide a positive electrification type electrophotographic photoreceptor having high sensitivity for a copying machine and for a printer by using a new organic material as a charge transporting material in a photosensitive layer.

**SOLUTION:** In the electrophotographic photoreceptor obtained by disposing a photosensitive layer containing a charge generating material and a charge transporting material on an electrically conductive substrate, at least one electron transporting compound of formula (I) is contained as the charge transporting material in the photosensitive layer.



COPYRIGHT: (C)2003,JPO

(19) 日本国特許庁 (J P)

## (12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開2003-29436

(P2003-29436A)

(43) 公開日 平成15年1月29日 (2003.1.29)

(51) Int.Cl.<sup>7</sup>

G 0 3 G 5/06

識別記号

3 1 9

F I

G 0 3 G 5/06

サーチワード(参考)

3 1 9 2 H 0 6 8

審査請求 未請求 請求項の数 1 O L (全 9 頁)

(21) 出願番号 特願2001-216840 (P2001-216840)

(22) 出願日 平成13年7月17日 (2001.7.17)

(71) 出願人 399045008

富士電機画像デバイス株式会社

長野県松本市筑摩四丁目18番1号

(72) 発明者 関根 伸行

神奈川県川崎市川崎区田辺新田1番1号

富士電機株式会社内

(72) 発明者 黒田 昌美

神奈川県川崎市川崎区田辺新田1番1号

富士電機株式会社内

(74) 代理人 100096714

弁理士 本多 一郎 (外1名)

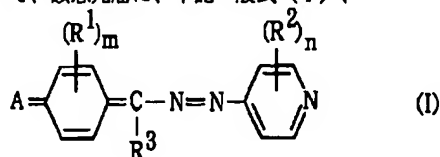
Fターム(参考) 2H068 AA20 BA16 BA42 BA60

(54) 【発明の名称】 電子写真用感光体

## (57) 【要約】

【課題】 今まで用いられたことのない新しい有機材料を感光層に電荷輸送物質として用いることにより、高感度な複写機用およびプリンタ用の正帯電型電子写真用感光体を提供する。

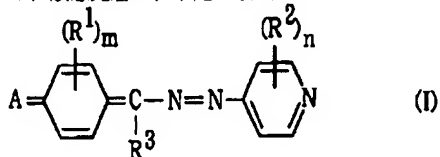
【解決手段】 導電性基体上に電荷発生物質および電荷輸送物質を含有する感光層を設けた電子写真用感光体において、該感光層に、下記一般式 (I)、



で示される電荷輸送性化合物の少なくとも1種を電荷輸送物質として含有する。

## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 導電性基体上に電荷発生物質および電荷輸送物質を含有する感光層を設けた電子写真用感光体において、該感光層に、下記一般式（I）、



（式（I）中、 $\text{R}^1$ 、 $\text{R}^2$ 、 $\text{R}^3$ は夫々独立に水素原子、ハロゲン原子、置換基を有してもよい炭素数1～6のアルキル基若しくはアルコキシ基、ニトロ基、シアノ基、または置換基を有してもよいアリール基を表し、更に $\text{R}^1$ および $\text{R}^2$ は夫々置換基を有してもよい環を形成する残基をも表し、 $\text{R}^1$ 、 $\text{R}^2$ および $\text{R}^3$ は夫々同一であっても異なってもよく、 $\text{R}^1$ および $\text{R}^2$ が夫々2個以上あるときは $\text{R}^1$ 同士および $\text{R}^2$ 同士で同一でも異なってもよく、Aは酸素原子または $\text{C}(\text{R}^5)\text{R}^6$ （但し、 $\text{R}^5$ および $\text{R}^6$ は夫々同一でも異なってもよく、シアノ基またはアルコキシカルボニル基を表す）、mおよびnは1～4の整数を表す）で示される電子輸送性化合物の少なくとも1種を電荷輸送物質として含有することを特徴とする電子写真用感光体。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、電子写真用感光体（以下、単に「感光体」とも称する）に関し、詳しくは導電性基体上に有機材料を含む感光層を設けた、電子写真方式のプリンタ、複写機などに用いられる電子写真用感光体に関する。

## 【0002】

【従来の技術】従来は、感光層として、セレンまたはセレン合金などの無機光導電性物質、酸化亜鉛あるいは硫化カドミウムなどの無機光導電性物質を樹脂結着剤中に分散させたものが用いられている電子写真用感光体（以下、単に「無機感光体」とも称する）が一般的であった。しかし、近年では、有機光導電性物質を用いた電子写真用感光体（以下、単に「有機感光体」とも称する）の研究が進み、感度や耐久性などが改善されて実用化されているものもある。

【0003】また、感光体には暗所で表面電荷を保持する機能と、光を受容して電荷を発生する機能と、同じく光を受容して電荷を輸送する機能とが必要であるが、一つの層でこれらの機能をあわせもった、所謂単層型感光体と、主として電荷発生に寄与する層と暗所での表面電荷の保持および光受容時の電荷輸送に寄与する層とに機能分離した層を積層した、所謂積層型感光体がある。

【0004】これらの感光体を用いた電子写真法による画像形成には、例えばカールソン方式が適用される。この方式での画像形成は暗所での感光体へのコロナ放電に

よる帯電、帯電された感光体表面上への原稿の文字や絵などの静電潜像の形成、形成された静電潜像のトナーによる現像、現像されたトナー像の紙などの支持体への定着により行われ、トナー像転写後の感光体は除電、残留トナーの除去、光除電などを行った後、再使用に供される。

【0005】実用化されている有機感光体は、無機感光体に比べ、可とう性、膜形成性、低コスト、安全性などの利点があり、材料の多用性からさらに感度、耐久性などの改善が進められている。

【0006】有機感光体のほとんどは、電荷発生層と電荷輸送層に機能を分離した積層型の有機感光体である。一般に、積層型有機感光体は、導電性基体上に、顔料、染料などの電荷発生物質を含む電荷発生層と、ヒドラゾン、トリフェニルアミンなど電荷輸送物質を含む電荷輸送層とを順に形成したもので、電子供与性である電荷輸送物質の性質上、正孔移動型となり、感光体表面を負帯電したときに感度を有する。ところが負帯電型では、正帯電型に比べて帯電時に用いるコロナ放電が不安定であり、またオゾンや窒素酸化物などを発生させるため、これが感光体表面に吸着して物理的、化学的劣化を引き起こしやすく、さらに環境を悪化するという問題がある。このような点から、感光体としては負帯電型感光体よりも使用条件の自由度の大きい正帯電型感光体の方が、その適用範囲は広く、有利である。

【0007】そこで、正帯電型で使用するために、電荷発生物質と電荷輸送物質を同時に樹脂バインダに分散させて単層の感光層として使用する方法が提案され、一部実用化されている。しかし、単層型感光体は高速機に適用するには感度が十分ではなく、また繰り返し特性などの点からもさらに改良が必要である。

【0008】また、高感度化を目的として機能分離型の積層構造とするため、電荷輸送層上に電荷発生層を積層して感光体を形成し、正帯電型で使用方法も考えられるが、この方式では電荷発生層が表面に形成されるため、コロナ放電、光照射、機械的摩擦などにより、繰り返し使用時での安定性などに問題がある。この場合、電荷発生層の上にさらに保護層を設けることも提案されているが、これにより機械的摩擦は改善されるものの、感度など電気特性の低下を招くなどの新たな問題がある。

【0009】さらに、電荷発生層上に電子輸送性の電荷輸送層を積層して感光体を形成する方法も提案されている。電子輸送性材料として、2, 4, 7-トリニトロ-9-フルオレンンなどが知られているが、この物質は発ガン性があり、安全上問題がある。その他、特開昭50-131941号公報、特開平6-59483号公報、特開平9-190002号公報、特開平9-190003号公報などにおいて、シアノ化合物、キノン系化合物などが提案されているが、実用化に十分な電子輸送能を有する化合物が得られていないのが実情であった。

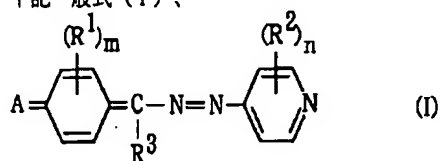
## 【0010】

【発明が解決しようとする課題】そこで本発明の目的は、今まで用いられたことのない新しい有機材料を感光層に電荷輸送物質として用いることにより、高感度な複写機用およびプリンタ用の正帯電型電子写真用感光体を提供することにある。

## 【0011】

【課題を解決するための手段】本発明者らは、前記目的を達成するために各種有機材料について鋭意検討する中で、数多くの実験を行った結果、その技術的説明はまだ十分なされていないものの、電荷輸送物質の還元電位が低いと電子写真特性の向上に有効であり、以下に示す一般式(Ⅰ)で表される特定の電子輸送性化合物を電荷輸送物質として使用することにより正帯電で使用可能な高感度感光体を得ることができることを見出し、本発明を完成するに至った。

【0012】即ち、本発明の電子写真用感光体は、導電性基体上に電荷発生物質および電荷輸送物質を含有する感光層を設けた電子写真用感光体において、該感光層に、下記一般式(Ⅰ)、

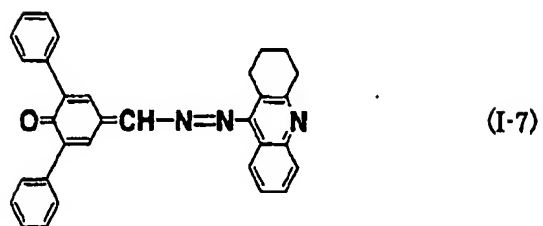
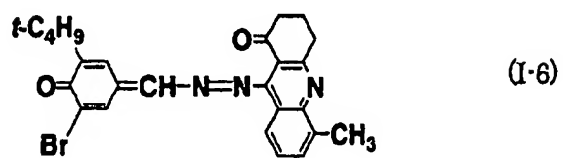
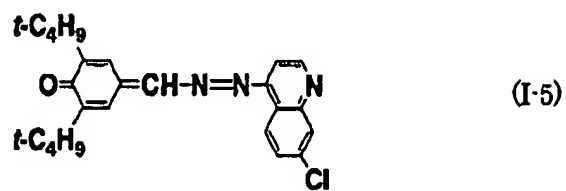
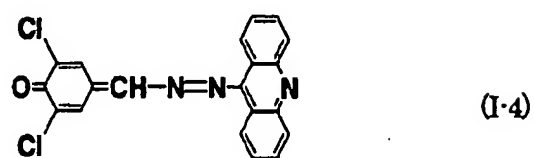
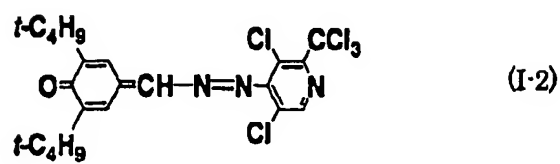
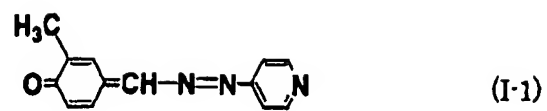


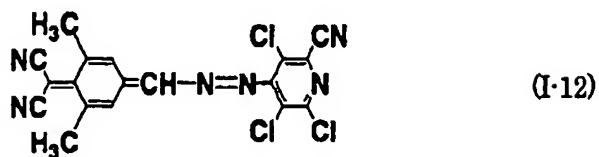
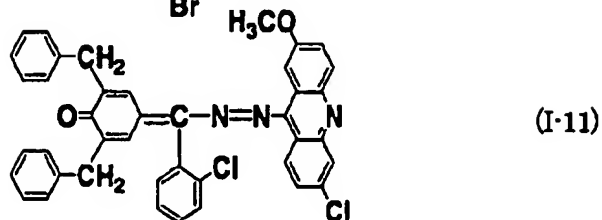
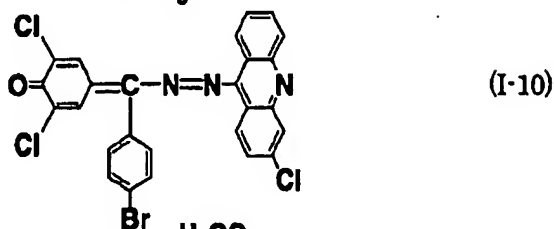
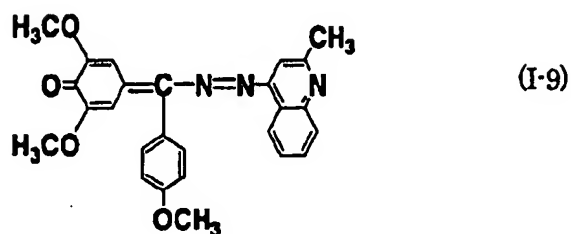
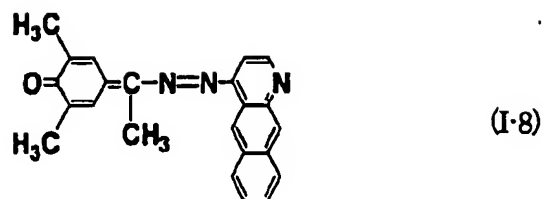
(式(Ⅰ)中、 $\text{R}^1$ 、 $\text{R}^2$ 、 $\text{R}^3$ は夫々独立に水素原子、ハロゲン原子、置換基を有してもよい炭素数1~6のアシル基若しくはアルコキシ基、ニトロ基、シアノ基、または置換基を有してもよいアリール基を表し、更に $\text{R}^1$ および $\text{R}^2$ は夫々置換基を有してもよい環を形成する残基をも表し、 $\text{R}^1$ 、 $\text{R}^2$ および $\text{R}^3$ は夫々同一であっても異なってもよく、 $\text{R}^1$ および $\text{R}^2$ が夫々2個以上あるときは $\text{R}^1$ 同士および $\text{R}^2$ 同士で同一でも異なってもよく、Aは酸素原子または $=\text{C}(\text{R}^5)(\text{R}^6)$ (但し、 $\text{R}^5$ および $\text{R}^6$ は夫々同一でも異なってもよく、シアノ基または、アルコキシカルボニル基を表す)、mおよびnは1~4の整数を表す)で示される電子輸送性化合物の少なくとも1種を電荷輸送物質として含有することを特徴とする電子写真用感光体である。

## 【0013】

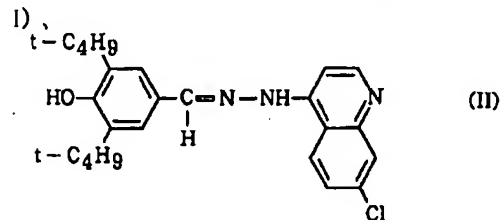
【発明の実施の形態】前記一般式(Ⅰ)で示される化合物の具体例を、下記の構造式(Ⅰ-1)~(Ⅰ-13)にて示す。

## 【0014】





【0016】前記一般式(1)で示される化合物は、通常の方法により合成することができる。例えば、前記構造式(I-5)で示される化合物は、下記構造式(II)



で示される化合物を適当な酸化剤(例えば過マンガン酸カリウムなど)で有機溶媒(例えば塩化メチレンなど)

と水溶液の混合溶液中で酸化することにより、容易に合成することができる。

【0017】以下、本発明の感光体の好適例の具体的構成について図面を参照しながら説明する。図1および図2は、感光体の各種構成例を示す模式的断面図である。

【0018】図1は、所謂単層型感光体の一構成例を示しており、導電性基体1上に電荷発生物質と電荷輸送物質とを樹脂バインダ(結着剤)中に分散した単層の感光層2が設けられ、さらに、必要に応じて被覆層(保護層)6が積層されてなる。この単層型感光体は、電荷発生物質を電荷輸送物質および樹脂バインダを溶解した溶液中に分散せしめ、この分散液を導電性基体上に塗布す

ることによって作製することができる。さらに必要な場合は被覆層6を塗布形成することができる。

【0019】図2は、所謂積層型感光体の一構成例を示し、導電性基体1の上に電荷発生物質を主体とする電荷発生層3と、電荷輸送物質を含有する電荷輸送層4とが順次積層された感光層5が設けられてなる。この積層型感光体は、導電性基体上に電荷発生物質を真空蒸着するか、あるいは電荷発生物質の粒子を溶剤または樹脂バインダ中に分散して得た分散液を塗布、乾燥し、その上に電荷輸送物質および樹脂バインダを溶解した溶液を塗布、乾燥することにより作製することができる。

【0020】また、図示はしていないが、いずれのタイプの感光体においても、導電性基体と感光層との間に下引き層を設けることができる。下引き層は導電性基体から感光層への不要な電荷の注入防止や、基体表面上の欠陥被覆、感光層の接着性の向上等の目的で必要に応じて設けることができ、樹脂を主成分とする層やアルマイト等の酸化被膜等からなる。

【0021】なお、本発明のいずれのタイプの感光体も、前記電荷輸送物質として前記一般式(1)で表される電子輸送性化合物の少なくとも1種を含有する。

【0022】以下、本発明の好適実施の形態を図2に示す積層型感光体について説明するが、本発明は以下の具体例に限定されるものではない。

【0023】導電性基体1は感光体の電極としての役目と同時に他の各層の支持体となっており、円筒状、板状、フィルム状のいずれでもよく、材質的にはアルミニウム、ステンレス鋼、ニッケルなどの金属、あるいはガラス、合成樹脂などの上に導電処理を施したものを用いることができる。

【0024】電荷発生層3は、前記したように電荷発生物質の粒子を樹脂バインダ中に分散させた材料を塗布するか、あるいは、真空蒸着などの方法により形成され、光を受容して電荷を発生する。また、その電荷発生効率が高いことと同時に発生した電荷の電荷輸送層4への注入性が重要で、電場依存性が少なく低電場でも注入のよいことが望ましい。電荷発生物質としては、無金属フタロシアニン、チタニルフタロシアニンなどのフタロシアニン化合物、各種アゾ、キノン、インジゴ、シアニン、スクアリウム、アズレニウム、ピリウム化合物などの顔料あるいは染料や、セレンまたはセレン化合物などが用いられ、画像形成に使用される露光光源の波長領域に応じて好適な物質を選ぶことができる。電荷発生層は電荷発生機能を有すればよいので、その膜厚は電荷発生物質の光吸収係数より決まり、一般的には $5\mu\text{m}$ 以下であり、好適には $2\mu\text{m}$ 以下である。電荷発生層は電荷発生物質を主体としてこれに電荷輸送性物質などを添加して使用することも可能である。

【0025】電荷発生層3用の樹脂バインダとしては、ポリカーボネート、ポリエステル、ポリアミド、ポリウ

レタン、塩化ビニル、フェノキシ樹脂、ポリビニルブチラール、ジアリルフタレート樹脂、メタクリル酸エステルの重合体および共重合体などを適宜組合せて使用することが可能である。

【0026】電荷輸送層4は、樹脂バインダ中に電子輸送性物質として前記一般式(1)で示される化合物の少なくとも1種を分散させた塗膜であり、暗所では絶縁体層として感光体の電荷を保持し、光受容時には電荷発生層から注入される電荷を輸送する機能を発揮する。本発明においては、電荷輸送物質として、本発明に係る電子輸送性物質である前記一般式(1)で表される化合物の少なくとも1種を含有させることが必要であるが、他の電荷輸送物質を含有させてもよい。本発明に係る電子輸送性化合物の好適添加量は、電荷輸送層4中に含まれる材料全体に対して、好適には10~60重量%であり、より好適には15~50重量%である。

【0027】電荷輸送層4用の樹脂バインダとしては、ポリカーボネート、ポリエステル、ポリスチレン、メタクリル酸エステルの重合体および共重合体などを用いることができる。

【0028】また、感光体を使用する際に使用上障害となるオゾン劣化などを防止する目的で、電荷輸送層4にアミン系、フェノール系、硫黄系、亜リン酸エステル系、リン系などの酸化防止剤を含有させることも可能である。

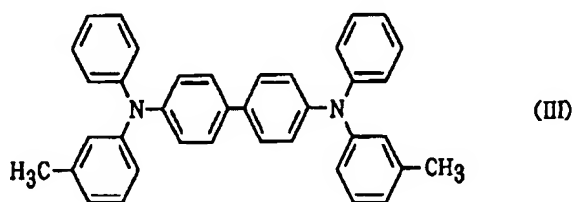
【0029】図1に示す被覆層6は、暗所ではコロナ放電の電荷を受容して保持する機能を有しており、かつ感光層が感応する光を透過する性能を有し、露光時に光を透過して感光層に到達させ、発生した電荷の注入を受けて表面電荷を中和消滅させることが必要である。被覆材料としては、ポリエステル、ポリアミドなどの有機絶縁被膜形成材料を適用することができる。また、これら有機材料とガラス、 $\text{SiO}_2$ などの無機材料、さらには金属、金属酸化物などの電気抵抗を低減せしめる材料とを混合して用いることができる。被覆材料は前述の通り電荷発生物質の光の吸収極大の波長領域においてできるだけ透明であることが望ましい。

【0030】被覆層自体の膜厚は被覆層の配合組成にも依存するが、繰り返し連続使用したとき残留電位が増大するなどの悪影響が出ない範囲で任意に設定できる。

【0031】尚、図1に示す単層型感光体の場合においても、前記一般式(1)で示される本発明に係る電子輸送性化合物の少なくとも1種を感光層2に含有することが必要であるが、その他の材料等は、上述の積層型感光体と同様のものを用いることができ、特に制限されるものではない。好適には、電荷輸送物質として前記一般式(1)で示される電子輸送性化合物とともに、正孔輸送物質を含有させる。正孔輸送物質としては、ベンジジン誘導体やトリフェニルアミン誘導体などが好ましい。この場合、好適添加量は感光層形成塗膜中に含まれる材料

全体に対して、本発明に係る電子輸送性化合物については、好適には10～60重量%であり、より好適には15～50重量%であり、正孔輸送物質については好適には10～60重量%であり、より好適には20～50重量%である。

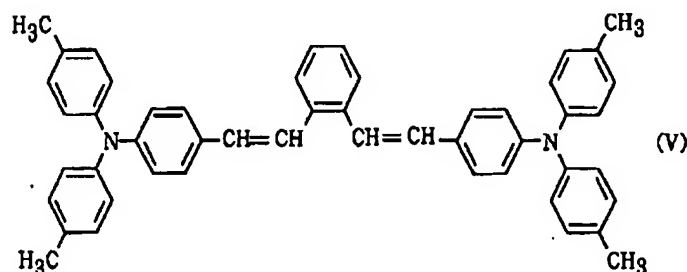
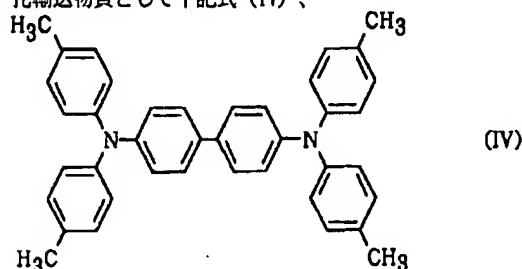
【0032】



で表されるベンジジン誘導体60重量部と、ポリカーボネート樹脂（PCZ-200：三菱ガス化学（株）製）100重量部とを、塩化メチレンとともに3時間混合機により混練して塗布液を調製し、アルミニウム支持体上に乾燥後の膜厚が20 μmになるように感光層を塗布形成して、単層型感光体を作製した。

【0033】実施例2

チタニルフタロシアニン（TiOPc）2重量部と、前記構造式（I-3）で示される化合物40重量部と、正孔輸送物質として下記式（IV）、



で表されるトリフェニルアミン誘導体60重量部と、ポリカーボネート樹脂（BP-PC：出光興産（株）製）80重量部とを、塩化メチレンとともに3時間混合機により混練して塗布液を調製し、アルミニウム支持体上に乾燥後の膜厚が20 μmになるように感光層を塗布形成

【実施例】以下、本発明を実施例に基づき説明する。

実施例1

x型無金属フタロシアニン（H<sub>2</sub>Pc）2重量部と、前記構造式（I-2）で示される化合物40重量部と、正孔輸送物質として下記式（III）、

で表されるベンジジン誘導体60重量部と、ポリカーボネート樹脂（BP-PC：出光興産（株）製）100重量部とを、塩化メチレンとともに3時間混合機により混練して塗布液を調製し、アルミニウム支持体上に乾燥後の膜厚が20 μmになるように感光層を塗布形成して、単層型感光体を作製した。

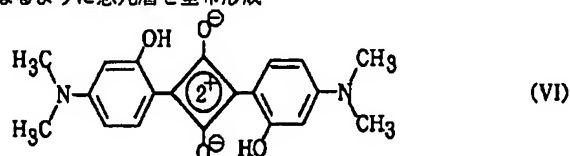
【0034】実施例3

チタニルフタロシアニン（TiOPc）2重量部と、前記構造式（I-4）で示される化合物40重量部と、正孔輸送物質として下記式（V）、

して、単層型感光体を作製した。

【0035】実施例4

実施例2において、チタニルフタロシアニンに代えて下記式（VI）、



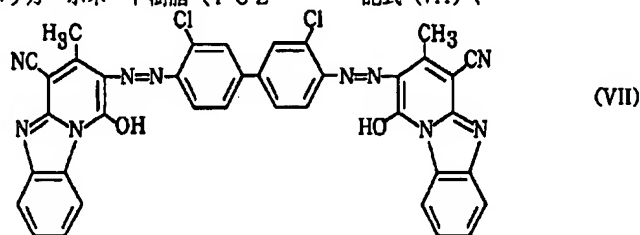
で示されるスクアリリウム化合物を用い、また、前記構造式（I-3）で示される化合物に代えて前記構造式

（I-5）で示される化合物を用いた以外は実施例2と同様にして、単層型感光体を作製した。

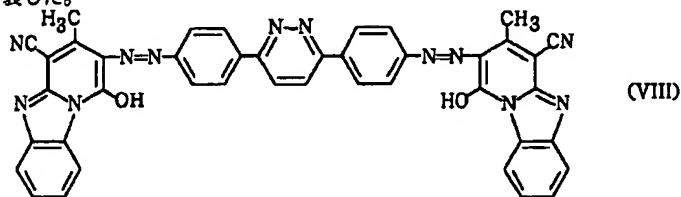


## 【0036】実施例5

チタニルフタロシアニン (TiOPc) 70重量部と、塩化ビニル共重合体 (商品名MR-110: 日本ゼオン (株) 製) 30重量部とを、塩化メチレンとともに3時間混合機により混練して塗布液を調製し、アルミニウム支持体上に約 $1\mu\text{m}$ になるように塗布して、電荷発生層を形成した。次に、前記構造式 (I-7) で示される化合物100重量部と、ポリカーボネート樹脂 (PCZ-



で示されるビスアゾ顔料を用い、また、前記構造式 (I-3) で示される化合物に代えて前記構造式 (I-5) で示される化合物を用いた以外は実施例2と同様にして、単層型感光体を作製した。



で示されるビスアゾ顔料を用い、また、前記構造式 (I-3) で示される化合物に代えて前記構造式 (I-8) で示される化合物を用いた以外は実施例2と同様にして、単層型感光体を作製した。

【0039】このようにして得られた感光体の電子写真特性を次のようにして測定した。即ち、暗所で+4.5kVのコロナ放電を行って感光体表面を正帯電せしめたときの初期の表面電位を $V_s$  (V) とし、続いてコロナ放電を中止した状態で5秒間暗所保持したときの表面電

200:三菱ガス化学 (株) 製) 100重量部と、シリコンオイル0.1重量部とを塩化メチレンと混合し、前記で得た電荷発生層上に、乾燥後の膜厚が $10\mu\text{m}$ となるように塗布して電荷輸送層を形成して、積層型感光体を作製した。

## 【0037】実施例6

実施例2において、チタニルフタロシアニンに代えて下記式 (VII)、

## 【0038】実施例7

実施例2において、チタニルフタロシアニンに代えて下記式 (VIII)、

位 $V_d$  (V) を測定した。さらに、実施例1から5については $1\mu\text{W}$ の単色光 (780nm) を照射し、実施例6および7については照度100ルクスの白色光を照射して $V_d$ が半分になるまでの時間 (秒) を求め感度 $E_{1/2}$  ( $\mu\text{J}/\text{cm}^2$  または  $\text{l x} \cdot \text{s}$ ) とした。また、この光を10秒間感光体表面に照射したときの残留電位 $V_r$  (V) を測定した。測定結果を下記の表1に示す。

【0040】

【表1】

	白色光		780nm 単色光	
	感度 $E_{1/2}$ ( $\text{l x} \cdot \text{s}$ )	残留電位 (V)	感度 $E_{1/2}$ ( $\mu\text{J}/\text{cm}^2$ )	残留電位 (V)
実施例1	—	—	0.9	70
実施例2	—	—	0.5	60
実施例3	—	—	0.6	70
実施例4	—	—	0.6	50
実施例5	—	—	1.9	110
実施例6	1.4	80	—	—
実施例7	1.9	100	—	—

【0041】

【発明の効果】本発明によれば、感光層に電荷輸送物質として前記一般式 (I) で示される電子輸送性化合物を用いたことにより、正帯電において高感度で電気特性の優れた感光体を得ることができる。また、電荷発生物質

を露光光源の種類に対応して好適な物質を選ぶことができ、フタロシアニン化合物、スクアリリウム化合物、ビスアゾ化合物などを用いることにより、半導体レーザープリンタや複写機に使用可能な感光体を得ることができる。さらに、必要に応じて表面に被覆層を設置して耐久

性の向上を図ることが可能である。

【図面の簡単な説明】

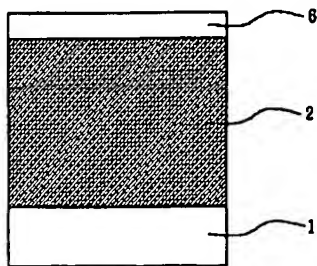
【図1】単層型感光体の構成例を示す模式的断面図である。

【図2】積層型感光体の構成例を示す模式的断面図である。

【符号の説明】

- 1 導電性基体
- 2 感光層
- 3 電荷発生層
- 4 電荷輸送層
- 5 感光層（積層）
- 6 被覆層

【図1】



【図2】

